

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

H01L 33/00 H01L 51/20



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03121063.5

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1161002C

[22] 申请日 2003.3.21 [21] 申请号 03121063.5

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 3 [33] CN [31] 02116537.8

[32] 2002. 8. 13 [33] CN [31] 02125484.2

[32] 2002. 8. 13 [33] CN [31] 021254842

[71] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学工物馆 209A 房
间

[72] 发明人 邱 勇 高裕弟 魏 鹏 张德强
王立铎

审查员 郭永菊

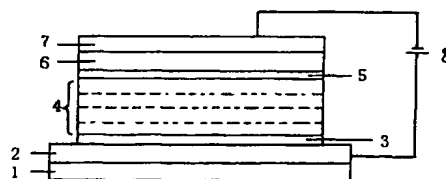
Pub. No. 1457105

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 5 页

[54] 发明名称 一种有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明涉及一种有机电致发光器件。该器件的空穴传输层(4)采用有机量子阱结构,这种量子阱传输结构由宽能带的有机材料 A 和窄能带的有机材料 B 两种材料层交替重叠组成,两种有机材料的能级互相匹配(即材料 A 的能带能实现对材料 B 的能带的包裹),在量子阱界面处形成空穴的势垒。本发明在空穴传输层采用的有机量子阱结构能够显著控制空穴载流子在空穴传输层中的迁移,实现了发光区域电子和空穴的注入平衡,从而提高了器件的发光效率和发光亮度。如果组成有机量子阱结构的有机材料 B 为染料 C,器件随空穴传输层中的有机量子阱周期数不同而具有不同发光中心,即可以通过控制空穴传输层中的有机量子阱周期数来改变器件中电子和空穴的复合发光区域,进而调整器件的发光中心。



1. 一种有机电致发光器件, 该器件包括透明基片(1)、第一电极层(2)和第二电极层(7), 以及夹在所述第一电极层(2)、第二电极层(7)之间的空穴传输层(4)和电子传输层(6), 其特征在于: 空穴传输层(4)采用有机量子阱结构, 这种量子阱传输结构由宽能带的有机材料A和窄能带的有机材料B两种材料层以一定的周期数交替重叠组成, 这两种有机材料的能级满足下列关系:
 - (I) 有机材料A的最高占有轨道能级低于有机材料B的最高占有轨道能级,
 - (II) 有机材料A的最低空轨道能级高于有机材料B的最低空轨道能级,其中有机量子阱结构的周期数为1~10的整数。
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的有机材料A层的膜厚为0.5~30.0nm, 所述的有机材料B层的膜厚为0.5~10.0nm。
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的有机材料B是一种染料C。
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的第一电极层(2)和空穴传输层(4)之间夹有一层缓冲层(3), 所述的空穴传输层(4)和电子传输层(6)之间夹有一层过渡层(5)。
5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的缓冲层(3)由铜酞菁组成, 所述的过渡层(5)由N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺组成。
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的有机材料A是三苯胺类、咔唑类、吡咯啉类或噁二唑类化合物中的一种材料, 所述的有机材料B是酞菁类化合物中的一种材料。
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的三苯胺类化合物包括N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-双(间甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺或4,4',4''-三(3-甲基苯基苯胺)三苯胺, 所述的咔唑类化合物包括聚乙烯基咔唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉或4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉, 所述的噁二唑类化合物包括三-[1-苯基-1H-苯并咪唑基]-(1,3,5-三取代苯)或2-(4-特丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑, 所述的酞菁类化合物包括铜酞菁、酞菁或钒酞菁。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的有机材料A是N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺,所述的有机材料B是铜酞菁。
9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的电子传输层(6)采用金属有机配合物或噁二唑类化合物中的一种材料。
10. 根据权利要求9所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的电子传输层(6)采用三(8-羟基喹啉)铝、(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合铝(III)、(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)或4-羟基吡啶锌中的一种材料。
11. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的有机材料A是三苯胺类、咔唑类、吡咯啉类或噁二唑类化合物中的一种材料,所述的有机染料C是聚苯类、香豆素类或双吡喃类化合物中的一种材料。
12. 根据权利要求11所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的聚苯类化合物包括5,6,11,12-四苯基并四苯或并五苯,所述的香豆素类染料包括10-(2-苯并噻唑)-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H,11H-苯并[1]吡喃[6,7,8-ij]喹啉嗪,所述的双吡喃类化合物包括4-二氰基亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基-久洛尼定-9-乙烯基)-4H-吡喃或4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(p-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃。
13. 根据权利要求12所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的有机材料A是N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺,所述的有机染料C是5,6,11,12-四苯基并四苯。

一种有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件，更具体的说，本发明涉及一种发光效率高、发光亮度大的有机电致发光器件，还涉及一种可调整发光中心的有机电致发光器件。

背景技术

当今，随着多媒体技术的发展和信息社会的来临，对平板显示器性能的要求越来越高。近年新出现的三种显示技术：等离子显示器、场发射显示器和有机电致发光显示器，均在一定程度上弥补了阴极射线管和液晶显示器的不足。其中，有机电致发光显示器具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列的优点，与液晶显示器相比，有机电致发光显示器不需要背光源，视角大，功率低，其响应速度可达液晶显示器的 1000 倍，其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器，因此，有机电致发光显示器具有广阔的应用前景。

1987 年，美国 Kodak 公司的 C. W. TANG 等人 (C. W. Tang, S. A. Slyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)) 首次采用双层结构，以芳香二胺类衍生物作为空穴传输材料，以一种荧光效率很高且能用真空镀膜法制成均匀致密的高质量薄膜的有机小分子材料——Alq₃ 作为发光层材料，制备出较高量子效率 (1%)、高发光效率 (>1.5lm/W)、高亮度 (>1000cd/m²) 和低驱动电压 (<10V) 的有机电致发光器件 (Organic Electroluminescent Devices, 以下简称 OLEDs)，使得该领域的研究工作进入一个崭新的时代。1990 年，英国 Cambridge 大学卡文迪许实验室的 Burroughes 和他的同事发现聚合物材料也具有良好的电致发光性能，这个重要的发现将有机电致发光材料的研究推广到聚合物领域。十余年来，人们不断地提高有机电致发光器件的制备工艺，其相关技术发展迅速。

OLEDs 的内量子效率主要取决于载流子的注入、传输、复合效率，同时器件的发光效率也受到电子和空穴注入平衡的强烈影响。在传统的 NPB/Alq₃ 双层器件中，NPB 的空穴传输能力远远大于 Alq₃ 对电子的传输能力，因此导致了在器件中载流子传输的严重不平衡，从而降低了器件的发光效率。人们发现，通过使用合适的空穴传输材料或者使用合适的器件结构来匹配器件中的电子传输材料 (如 Alq₃ 等) 是提高器件性能的有效办法。第一种方案是使用掺杂的办法在空穴传输层中添加 rubrene 材料，Y. Hamada 和 M. S. Jang 等人 (Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, and K. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34, L824 (1995); M. S. Jang, S. Y. Song, H. K. Shim, T. Zyung, S. D. Jung,

L. M. Do, Synth. Met. 91, 317 (1997)) 都进行了类似的研究工作。Aziz 等人 (H. Aziz, Z. Popovic, N. X. Hu, A. M. Hor, and G. Xu, Science 283, 1900 (1999); H. Aziz and Z. D. Popovic, Appl. Phys. Lett. 80, 2180 (2002)) 认为其作用的机理在于通过掺杂 rubrene 材料, 使得掺杂的 rubrene 分子担当空穴陷阱的作用, 从而使得器件的性能得以提高。另外一种方法就是使用量子阱结构来提高器件效率。有机量子阱结构在帮助降低 OLEDs 发光光谱宽度, 提高器件发光效率, 转换器件发光颜色等方面取得了一些成功。但目前的研究中有机量子阱结构普遍用来提高发光层的电子和空穴的浓度, 进而提高载流子的复合效率。比如, N. Tada 等人 (N. Tada, S. Tatsuhara, A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 36, 421 (1997)) 在 OLEDs 的发光层使用 Alq₃ 和 TPD 交替多层量子阱结构, 器件的发光效率较传统结构 (发光层仅使用 Alq₃) 有所提高。类似的实验进一步证实, 这种性能的改善, 主要归功于发光层载流子浓度的提高。但在发光层采用有机量子阱结构, 只是提高了发光层载流子的浓度, 在发光区域仍不能使得电子和空穴达到注入平衡, 过量的空穴仍会导致发光效率的下降。因此发光层采用这种结构提高载流子复合效率的能力还比较有限。

发明内容

本发明的目的是提供一种发光效率高、发光亮度大的有机电致发光器件。

本发明的另一目的是提供一种可调整发光中心的有机电致发光器件。

为实现上述目的, 本发明的技术方案是提供一种有机电致发光器件, 该器件包括透明基片、第一电极层和第二电极层, 以及夹在所述第一电极层、第二电极层之间的空穴传输层和电子传输层, 其特征在于: 空穴传输层采用有机量子阱结构, 这种量子阱传输结构由宽能带的有机材料 A 和窄能带的有机材料 B 两种材料层以一定的周期数交替重叠组成, 这两种有机材料的能级满足下列关系:

(I) 有机材料 A 的最高占有轨道能级低于有机材料 B 的最高占有轨道能级 (以下简称 HOMO 能级),

(II) 有机材料 A 的最低空轨道能级高于有机材料 B 的最低空轨道能级 (以下简称 LUMO 能级),

其中有机量子阱结构的周期数为 1~10 的整数。

上述技术方案中的空穴传输层采用的两种有机材料的能级互相匹配 (同时满足上述关系式 (I) 和 (II)), 即在有机量子阱结构中, 材料 A 的能带能实现对材料 B 的能带的包裹。由于界面处载流子倾向于向能量较低位置移动, 因此在材料 A 层和 B 层的界面处, 空穴和电子都倾向于向材料 B 层移动, 即材料 A 层对材料 B 层的能级势垒作用, 使得电

子和空穴的势阱都在材料 B 层中。当空穴经由有机量子阱结构传输时，空穴载流子大量分布在材料 B 层中，而在材料 A 层中分布的几率很小，在材料 A 层中只能通过隧穿方式传输，同时由于材料 B 层和材料 A 层界面处存在空穴的势垒，空穴隧穿 A 层需要克服势垒而损耗能量。从而可以得出：(1) 界面的能级势垒越大，空穴载流子穿越界面需要消耗更多的能量，从而有更多的载流子因能量不够而被束缚在材料 B 层中，不能通过整个量子阱结构；(2) 随着量子阱周期数的提高，载流子通过量子阱传输需要经过的界面随之增多，也会使得通过整个量子阱结构的空穴数量减少，起到阻挡空穴的作用。因此，选择组成量子阱结构的材料及其周期数可以很好的控制空穴载流子在空穴传输层中的迁移，实现了发光区域电子和空穴的注入平衡，从而提高了器件的发光效率和发光亮度。

在本发明的技术方案中所述的有机材料 B 可以是一种染料 C。

研究表明：在量子阱传输层结构中，(1) 界面的能级势垒越大，载流子穿越界面需要消耗更多的能量，从而有更多的载流子因能量不够而被束缚在材料 C 层中，不能通过整个量子阱结构；(2) 随着周期数的提高，载流子通过量子阱传输需要经过的界面随之增多，也会使得通过量子阱结构的载流子数量减少，起到阻挡载流子的作用。因此，当量子阱界面处电子和空穴势垒很小时 ($<0.4\text{eV}$)，就可以使得大部分空穴被束缚在量子阱结构中，小部分空穴可以越过量子阱进一步传输。同时，电子在电子传输层中与传输到此的小部分空穴复合之后，剩余的电子也可以越过小的量子阱势垒，而传输进入量子阱结构的空穴传输层中，同束缚在量子阱中的空穴进一步复合，从而实现两个发光中心同时发光。通过调节有机量子阱结构的周期数，可以使得发光中心存在于电子传输层（此时周期数少，大部分空穴通过量子阱结构，发出电子传输层材料的 EL 光谱）或者空穴传输层（此时周期数多，空穴完全束缚在量子阱结构中，电子传输层电子传入量子阱结构和空穴复合，发出有机染料 C 的 EL 光谱），或者同时存在于电子传输层和空穴传输层中。那么，器件随空穴传输层中的有机量子阱周期数不同而具有不同的发光中心，也就是说可以通过控制空穴传输层中的有机量子阱周期数来改变器件中电子和空穴的复合发光区域，进而调整器件的发光中心。

在本发明的技术方案中所述的第一电极层和空穴传输层之间可夹有一层缓冲层，所述的空穴传输层和电子传输层之间可夹有一层过渡层。

本发明提出的有机电致发光器件，具有以下优点：

- ① 在空穴传输层采用的有机量子阱结构能够显著控制空穴载流子在空穴传输层中的迁移，从而实现了发光区域电子和空穴的注入平衡，进而提高了器件的发光效率和发光亮度；
- ② 如果组成有机量子阱结构的窄能带的有机材料 B 为染料 C，器件随空穴传输

层中的有机量子阱周期数不同而具有不同发光中心，也就是说可以通过控制空穴传输层中的有机量子阱周期数来改变器件中电子和空穴的复合发光区域，进而调整器件的发光中心。

附图说明

下面结合附图通过具体实施方式、实施例加以说明，本发明会变得更加清楚。

图1是本发明提出的有机电致发光器件的结构示意图(示意图的器件结构中包括可有可无的缓冲层和过渡层)，其中1是透明基片，2是第一电极层(阳极层)，3是缓冲层，4是空穴传输层(具有有机量子阱结构)，5是过渡层，6是电子传输层，7是第二电极层(阴极层)，8是电源。

图2、图3是本发明提出的器件结构如结构式(1)所示的OLEDs的能级示意图，图3还表现出载流子在有机量子阱结构中的分布。

图4是本发明提出的具有不同周期数 n 的OLEDs的亮度-电流密度曲线(器件结构如结构式(1)所示)。

图5是本发明提出的具有不同周期数 n 的OLEDs的发光效率-电流密度曲线(器件结构如结构式(1)所示)。

图6是本发明提出的器件结构如结构式(2)所示的OLEDs的能级示意图。

图7是本发明提出的具有不同周期数 n 的OLEDs的亮度-电流密度曲线(器件结构如结构式(2)所示)。

图8是本发明提出的具有不同周期数 n 的OLEDs的发光效率-电流密度曲线(器件结构如结构式(2)所示)。

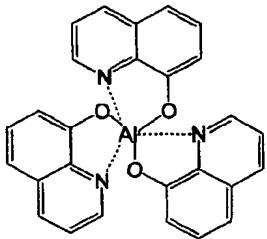
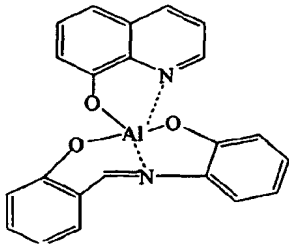
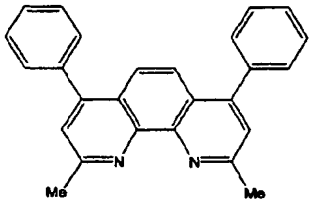
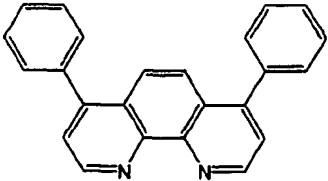
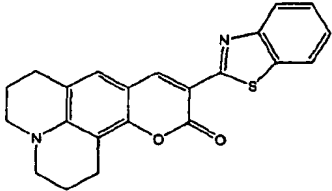
图9是本发明提出的具有不同周期数 n 的OLEDs的EL光谱图(器件结构如结构式(2)所示)和具有结构式(5)的器件的EL光谱图(已归一化)，其中曲线(a)的 $n=0$ ，曲线(b)的 $n=2$ ，曲线(c)的 $n=4$ ，曲线(d)的 $n=6$ ，曲线(e)对应的器件结构如结构式(5)。

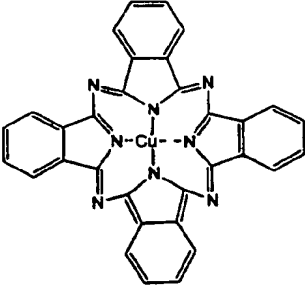
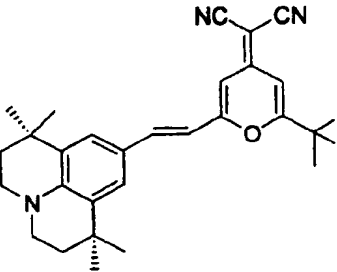
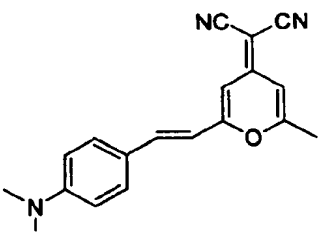
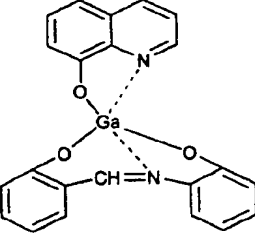
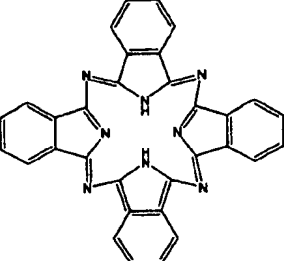
下面结合附图和具体实施方式详细阐述本发明的内容，应该理解本发明并不局限于下述优选实施方式，优选实施方式仅仅作为本发明的说明性实施方案。

具体实施方式

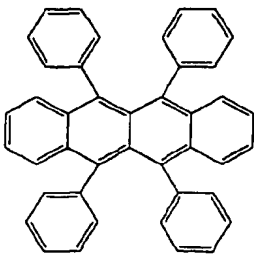
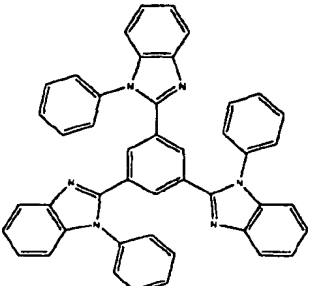
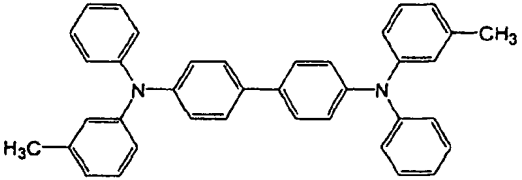
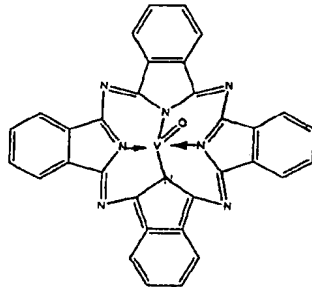
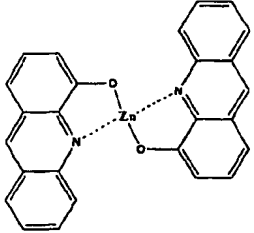
为参考起见，把本说明书中涉及的有机材料的缩写及全称对照表列示如下：

表 1

缩写	全称	结构式
Alq ₃	三(8-羟基喹啉)铝	
Al(Saph-q)	(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合铝(III)	
BCP	2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉	
Bphen	4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉	
C545T	10-(2-苯并噻唑)-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H,11H-苯并[1]吡喃[6,7,8-ij]喹啉嗪	

CuPc	铜酞菁	
DCJTB	4-二氰基亚甲基-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基-久洛尼定-9-乙烯基)-4H-吡喃	
DCM	4-二氰基亚甲基-2-甲基-6-(p-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃	
Ga(Saph-q)	(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)	
H ₂ Pc	酞菁	

MTDATA	4,4',4''-三(3-甲基苯基苯胺)三苯胺	
NPB	N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺	
PANI	聚苯胺	
PBD	2-(4-特丁基苯基)-5-(4-联苯基)-1,3,4-噁二唑	
PEDOT	聚噻吩	
pentacene	并五苯	
PVK	聚乙烯基咔唑	

rubrene	5, 6, 11, 12-四苯基并四苯	
TPBi	三-[1-苯基-1H-苯并咪唑基]-(1,3,5-三取代苯)	
TPD	N, N' - 二苯基-N, N' - 双(间甲基苯基)-1, 1' - 联苯基-4, 4' - 二胺	
VOPc	钒酞菁	
Zn(Ac) ₂	4-羟基吡啶锌	

为更清楚的阐述本发明的具体实施方式、实施例，现说明以下几点：

- ① 本发明提出的 OLEDs 的发光区域位于电子传输层或/和空穴传输层;
- ② 本发明提出的 OLEDs 的空穴传输层、电子传输层以及可包含的缓冲层、过渡层都是 OLEDs 的有机功能层。

本发明提出的有机电致发光器件的第一种结构如图 1 所示, 其中: 1 为透明基片, 可以是玻璃或是柔性基片, 柔性基片采用聚酯类、聚酰亚胺类化合物中的一种材料; 2 为第一电极层 (阳极层), 可以采用无机材料或有机导电聚合物, 无机材料一般为氧化铟锡 (以下简称 ITO)、氧化锌、氧化锡锌等金属氧化物或金、铜、银等功函数较高的金属, 最优化的选择为 ITO, 有机导电聚合物优选为 PEDOT、PANI 中的一种材料; 3 为缓冲层, 一般采用酞菁类、聚丙烯酸酯类、聚酰亚胺类、含氟聚合物、无机氟化盐、无机氧化物或金刚石中的一种材料, 本发明优选为 CuPc; 4 为空穴传输层, 采用有机量子阱结构, 这种量子阱传输结构由宽能带的有机材料 A 和窄能带的有机材料 B 两种材料层交替重叠组成, 这两种材料的能级互相匹配 (即同时满足上述关系式 (I) 和 (II), 材料 A 的能带能实现对材料 B 的能带的包裹), 并且由于材料 A 层对材料 B 层的能级势垒作用, 使得电子和空穴的势阱在材料 B 层中, 材料 A 是三苯胺类 (如 NPB、TPD、MTDATA)、咔唑类 (如 PVK、BCP、Bphen)、吡咯啉类或噻二唑类 (如 TPBi、PBD) 化合物中的一种材料, 材料 B 是酞菁类 (如 CuPc、H₂Pc、VOPc) 化合物中的一种材料, 第一种结构优选为 (NPB/CuPc)_n 的多层量子阱结构, NPB 和 CuPc 的 HOMO 能级分别为 -5.5eV、-4.8eV, LUMO 分别为 -2.5eV、-2.7eV, 从该优选 (NPB/CuPc)_n 作空穴传输层的器件的能级示意图 (见图 2、图 3) 可以看出, 由于 NPB 层对 CuPc 层的势垒作用, 在 CuPc 层中形成了电子和空穴的势阱; 5 为过渡层, 采用与电子传输层材料能级相匹配的材料, 如果空穴传输层的多层量子阱结构优选为 (NPB/CuPc)_n, 过渡层优选为 NPB; 6 为电子传输层, 一般采用金属有机配合物或噻二唑类化合物中的一种材料, 经过优选为 Alq₃、Al (Saph-q)、Ga (Saph-q)、Zn (Ac)₂ 中的一种材料; 7 为第二电极层 (阴极层、金属层), 一般采用锂、镁、钙、锶、铝、铟等功函数较低的金属或它们与铜、金、银的合金, 本发明优选为依次 Mg:Ag 合金层、Ag 层; 8 为电源。

上述第一种结构优选的 OLEDs 具有以下结构式 (1):

$$\text{Glass/ITO/CuPc/(NPB/CuPc)}_n\text{/NPB/Alq}_3\text{/Mg:Ag/Ag} \quad (1)$$

其中 n 为 NPB/CuPc 量子阱的周期数, n 值可为 1~10 的整数。根据上述结构式 (1), 结合器件的制备步骤详细实施方式阐述如下:

- ① 利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对透明导电基片 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中导电基片上面的 ITO 膜作为器件的

阳极层, ITO 膜的方块电阻为 $5\Omega \sim 100\Omega$, 膜厚为 $80.0 \sim 280.0\text{nm}$;

- ② 把上述清洗烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空腔内, 在上述 ITO 膜上蒸镀一层 CuPc 作为器件的缓冲层, 薄膜的蒸镀速率为 $0.02 \sim 0.4\text{nm/s}$, 膜厚为 $0.5 \sim 20.0\text{nm}$;
- ③ 在上述 CuPc 缓冲层之上继续蒸镀空穴传输层, 该空穴传输层采用交替 n 周期的 NPB/CuPc 有机多量子阱结构, 其中 CuPc 膜的蒸镀速率为 $0.02 \sim 0.4\text{nm/s}$, 量子阱结构中每一层 CuPc 的膜厚为 $0.5 \sim 10.0\text{nm}$, NPB 膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 量子阱结构中每一层 NPB 的膜厚为 $0.5 \sim 30.0\text{nm}$;
- ④ 在上述空穴传输层上继续蒸镀一层 NPB 作为器件的过渡层, 薄膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 膜厚为 $10.0 \sim 45.0\text{nm}$;
- ⑤ 在上述 NPB 过渡层之上继续蒸镀 Alq_3 作为器件的电子传输层和电致发光层, 薄膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 膜厚为 $40.0 \sim 100.0\text{nm}$;
- ⑥ 最后, 在上述 Alq_3 薄膜之上依次蒸镀 Mg:Ag 合金层、Ag 层作为器件的阴极层, 其中合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 $10:1$, 蒸镀总速率为 $0.6 \sim 2.0\text{nm/s}$, 蒸镀总厚度为 $50.0 \sim 200.0\text{nm}$, Ag 层的蒸镀速率为 $0.3 \sim 0.8\text{nm/s}$, 厚度为 $40.0 \sim 200.0\text{nm}$ 。

本发明提出的有机电致发光器件的第二种结构如图 1 所示(无缓冲层 3), 其中: 1、2 同上述第一种结构; 4 为空穴传输层, 采用有机量子阱结构, 这种量子阱传输结构由宽能带的有机材料 A 和窄能带的有机染料 C 两种材料层交替重叠组成, 这两种材料的能级互相匹配(即同时满足上述关系式(I)和(II), 材料 A 的能带能实现对材料 C 的能带的包裹), 并且由于材料 A 层对材料 C 层的能级势垒作用, 使得电子和空穴的势阱在材料 C 层中, 材料 A 是三苯胺类(如 NPB、TPD、MTDATA)、咔唑类(如 PVK、BCP、Bphen)、吡咯啉类或噻二唑类(如 TPBi、PBD)化合物中的一种材料, 材料 C 是聚苯类(如 rubrene、pentacene)、香豆素类(如 C545T)或双吡喃类(如 DCJTb、DCM)化合物中的一种材料, 第二种结构优选为(NPB/rubrene)的多层量子阱结构, NPB 和 rubrene 的 HOMO 能级分别为 -5.5eV 、 -5.4eV , LUMO 能级分别为 -2.5eV 、 -3.2eV , 从该优选(NPB/rubrene)作空穴传输层的器件的能级示意图(见图 6)可以看出, 由于 NPB 层和 rubrene 层界面处的能级势垒, 在器件中空穴载流子就可以在 rubrene 层中被富集和束缚; 5 为过渡层, 采用与电子传输层的能级相匹配的材料, 如果空穴传输层的多层量子阱结构优选为(NPB/rubrene), 过渡层优选为 NPB; 6、7 同上述第一种结构。

上述第二种结构优选的 OLEDs 具有以下结构式(2):

Glass/ITO/(NPB/rubrene)_n/NPB/Alq₃/Mg:Ag/Ag (2)

其中 n 为 NPB/rubrene 量子阱的周期数, n 值可为 1~10 的整数。根据上述结构式 (2), 结合器件的制备步骤详细实施方式阐述如下:

- ① 利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对透明导电基片 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中导电基片上面的 ITO 膜作为器件的阳极层, ITO 膜的方块电阻为 $5\Omega \sim 100\Omega$, 膜厚为 $80.0 \sim 280.0\text{nm}$;
- ② 把上述清洗烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空腔内, 在上述 ITO 膜上蒸镀空穴传输层, 该空穴传输层采用交替 n 周期的 NPB/rubrene 有机多量子阱结构, 其中 rubrene 膜的蒸镀速率为 $0.02 \sim 0.4\text{nm/s}$, 量子阱结构中每一层 rubrene 的膜厚为 $0.5 \sim 10.0\text{nm}$, NPB 膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 量子阱结构中每一层 NPB 的膜厚为 $0.5 \sim 30.0\text{nm}$;
- ③ 在上述空穴传输层上继续蒸镀一层 NPB 作为器件的过渡层, 薄膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 膜厚为 $10.0 \sim 45.0\text{nm}$;
- ④ 在上述 NPB 过渡层之上继续蒸镀 Alq₃ 作为器件的电子传输层和电致发光层, 薄膜的蒸镀速率为 $0.1 \sim 0.6\text{nm/s}$, 膜厚为 $40.0 \sim 100.0\text{nm}$;
- ⑤ 最后, 在上述 Alq₃ 薄膜之上依次蒸镀 Mg:Ag 合金层、Ag 层作为器件的阴极层, 其中合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 $0.6 \sim 2.0\text{nm/s}$, 蒸镀总厚度为 $50.0 \sim 200.0\text{nm}$, Ag 层的蒸镀速率为 $0.3 \sim 0.8\text{nm/s}$, 厚度为 $40.0 \sim 200.0\text{nm}$ 。

实施例 1-3

用和上述制备结构式 (1) 所示器件相同的方法制备三个 OLEDs。而且为了便于器件性能的对比, 三个 OLEDs 的 ITO 层的厚度均为 200.0nm , CuPc 缓冲层的膜厚均为 6.0nm , NPB 过渡层的膜厚均为 15.0nm , Alq₃ 电子传输层的膜厚均为 60.0nm , Mg:Ag 合金层和 Ag 层的厚度分别为 100.0nm , 三个 OLEDs 中交替的 NPB/CuPc 膜的每一层薄膜的膜厚随的周期数 n 不同而变化, n 周期的 NPB、CuPc 薄膜的总膜厚分别为 15.0nm 、 6.0nm 。三个 OLEDs 的结构如下表 2、3 所示, 器件的亮度-电流密度曲线、发光效率-电流密度曲线分别见图 4、图 5。

对比例 1

用和实施例 1—3 同样的方法制备一个传统的 OLED, 但该传统器件中没有制备交替的 NPB/CuPc 薄膜 (n=0), 下表 3 所示 CuPc、NPB 层的膜厚分别为 12.0nm、30.0nm。该器件具有以下结构式 (3):

Glass/ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Mg:Ag/Ag

(3)

空穴传输层采用 NPB/CuPc 有机量子阱结构的 OLEDs 中, 周期数 n 对器件性能的影响如下表 3 所示。

表 2

	n	OLED结构
对比例1	0	Glass/ITO/CuPc(12.0nm)/NPB(30.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例1	2	Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(7.5nm)/CuPc(3.0nm)] ₂ /NPB(15.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例2	4	Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(3.8nm)/CuPc(1.5nm)] ₄ /NPB(15.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例3	6	Glass/ITO/CuPc(6.0nm)/[NPB(2.5nm)/CuPc(1.0nm)] ₆ /NPB(15.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag

表 3

		对比例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
周期数		0	2	4	6
层	材料	膜厚/nm			
阳极层	ITO	200.0			
缓冲层	CuPc	12.0	6.0	6.0	6.0
空穴传输层	NPB	0	7.5	3.8	2.5
	CuPc	0	3.0	1.5	1.0
过渡层	NPB	30.0	15.0	15.0	15.0
电子传输层	Alq ₃	60.0			
阴极层	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
器 件	电流密度/A/m ²	400			
	亮度/cd/m ²	1400	1960	3900	800

参 数	发光效率/cd/A	3.8	4.3	9.8	2.3
	初始亮度/cd/m ²	1000			
	T _{1/2} /h	2.5	2.7	3.5	2
	寿命/h	25	27	35	20

由表 3 可以看出,在本发明的实验条件下,量子阱周期数为 4 时,器件性能最好。电流密度为 34mA/cm²时,对应器件最高效率可达 10.8cd/A,这是至今所见工作中 Alq₃ 不掺杂染料本体发光的效率的最高报道。同传统器件 (n=0) 相比,器件性能提高了近 3 倍。

量子阱周期数为 6 时,由于量子阱中各层材料厚度太薄,成膜质量变差,从而降低了器件性能。从普遍意义上讲,随着周期数提高,而且如果量子阱中各层厚度不太低的话(成膜质量有保证的厚度),器件性能会有所增加。

实施例 4

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 15Ω 的 ITO 玻璃进行清洗,并放置在红外灯下烘干,其中 ITO 的膜厚为 180.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 1×10^{-3} Pa 的真空腔内,利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀 CuPc 缓冲薄膜,蒸镀速率为 0.04nm/s,膜厚为 6.0nm。在 CuPc 缓冲薄膜上继续蒸镀交替多层空穴传输层 (NPB/CuPc),其中 NPB 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s,膜厚为 3.8nm, CuPc 薄膜的蒸镀速率为 0.04nm/s,膜厚为 1.5nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 15.0nm 的 NPB 层作为过渡层,蒸镀速率为 0.4nm/s,之上继续蒸镀有机功能层 Alq₃,蒸镀速率为 0.2nm/s,膜厚为 60.0nm。在 Alq₃层之上继续蒸镀金属层,金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成,合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1,蒸镀总速率为 1.5nm/s,膜厚为 100.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.5nm/s,蒸镀厚度为 100.0nm。器件启亮电压为 2.5V,最大发光亮度为 16000cd/m²,电流密度为 36mA/cm²时,对应最大发光效率为 10.8cd/A。

实施例 5

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 60Ω 的 ITO 玻璃进行清洗,并放置在红外灯下烘干,其中 ITO 的膜厚为 100.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于

压力为 2×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀 CuPc 缓冲薄膜, 蒸镀速率为 0.06nm/s, 薄膜厚度为 8.0nm。在 CuPc 缓冲薄膜上继续蒸镀交替多层空穴传输层 (NPB/CuPc), 其中 NPB 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 7.5nm, CuPc 薄膜的蒸镀速率为 0.06nm/s, 膜厚为 3.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 NPB 层作为过渡层, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Al(Saph-q), 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Al(Saph-q) 层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 150.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.8V, 最大发光亮度为 13000cd/m²。

实施例 6

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 30Ω 的 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中 ITO 的膜厚为 140.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 1.5×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀 CuPc 缓冲薄膜, 蒸镀速率为 0.03nm/s, 薄膜厚度为 4.0nm。在 CuPc 缓冲薄膜上继续蒸镀交替多层空穴传输层 (NPB/CuPc), 其中 NPB 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 2.0nm, CuPc 薄膜的蒸镀速率为 0.02nm/s, 膜厚为 0.75nm。在该传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 NPB 层作为过渡层结构, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Zn(Ac)₂, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Zn(Ac)₂ 层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 180.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.5nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.9V, 最大发光亮度为 12000cd/m²。

实施例 7-9

用和上述制备结构式 (2) 所示器件相同的方法制备三个 OLEDs。而且为了便于器件性能的对比, 三个 OLEDs 的 ITO 层的厚度均为 240.0nm, NPB 薄膜 (包括过渡层) 的总膜厚均为 40.0nm, n 周期的 rubrene 薄膜的总膜厚均为 8.0nm, Alq₃ 电子传输层的膜厚均为 60.0nm, Mg:Ag 合金层和 Ag 层的厚度分别为 100.0nm, 只是三个 OLEDs 中交替的 NPB/rubrene 膜的每一层 rubrene 薄膜的膜厚随周期数 n 的不同而变化, 每一层 NPB 薄膜的膜厚均为 5.0nm。三个 OLEDs 的结构如下表 4、5 所示, 器件的亮度-电流密度曲线、发光效率-电流密度曲线分别见图 7、图 8。

对比例 2

用和实施例 7—9 同样的方法制备一个传统的 OLED，该传统器件中没有制备交替的 NPB/rubrene 薄膜 ($n=0$)，下表 4 所示 NPB 层的膜厚为 40.0nm。该器件具有以下结构式 (4)：

$$\text{Glass/ITO/NPB/Alq}_3\text{:Mg:Ag/Ag} \tag{4}$$

表 4

	n	OLED结构
对比例2	0	Glass/ITO/NPB(40.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例7	2	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(4.0nm)] ₂ /NPB(30.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例8	4	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(2.0nm)] ₄ /NPB(20.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag
实施例9	6	Glass/ITO/[NPB(5.0nm)/rubrene(1.3nm)] ₆ /NPB(10.0nm)/Alq ₃ (60.0nm)/Mg:Ag/Ag

对比例3

用和实施例 7—9 相同的方法制备一个传统的 OLED，该传统器件中没有制备交替的 NPB/rubrene 薄膜 ($n=0$)，但电子传输层为 60.0nm 厚的掺杂了 2wt% rubrene 的 Alq₃ 层，器件结构如下表 5 中所示，该器件具有以下结构式 (5)：

$$\text{Glass/ITO/NPB/Alq}_3\text{:rubrene (2wt\%)/Mg:Ag/Ag} \tag{5}$$

图9所示为上述OLEDs的EL光谱图，曲线 (a)、(b)、(c)、(d) 分别对应具有量子阱周期数为0、2、4、6的有机电致发光器件，曲线 (e) 对应具有上述结构式 (5) 的器件（从rubrene发出黄色的光）。我们观察到随着周期数 n 的增加，本发明具有NPB/rubrene 有机量子阱结构的器件的EL光谱有明显移动。 $n=0$ 的器件（曲线a）发出520nm的Alq₃的绿色发光，然而从 $n=2$ 的器件（曲线b）和 $n=4$ 的器件（曲线c）的EL光谱图上看到已经呈现了rubrene的发光，同时在520nm附近伴有Alq₃材料的肩峰。值得指出的是， $n=6$ 的器件（曲线d）的发光已经基本上全部为rubrene的发光，几乎看不到Alq₃的发光，和没有量子阱结构的传统器件（曲线e）的光谱峰基本吻合，这表示载流子只被限制在rubrene 层中进行复合。

上述工作证实，有机量子阱结构不仅能够调控空穴的传输，同时也可以通过改变有机量子阱周期数来控制器件的发光中心。

在有机电致发光器件中引入有机量子阱空穴传输结构，能够有效的控制器件中空穴

的传输,从而有助于获得电子和空穴的注入平衡,进而提高器件的发光效率。同时,由于有机量子阱结构中使用染料单独成层,EL光谱的研究表明,通过改变量子阱周期数能够有效的控制器件的发光中心,这为实现不同颜色的发光提供了有益的借鉴。

空穴传输层采用NPB/rubrene有机量子阱结构的OLEDs中,周期数 n 对器件性能的影响如下表5所示。

表5

		对比例 2	实施例 7	实施例 8	实施例 9	对比例 3
周期数		0	2	4	6	0
层	材料	膜厚/nm				
阳极层	ITO	240.0				
空穴传输层	NPB	0	5.0	5.0	5.0	0
	rubrene	0	4.0	2.0	1.3	0
过渡层	NPB	40.0	30.0	20.0	10.0	40.0
电子传输层	Alq ₃	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0 (掺杂 2wt % rubrene)
阴极层	Mg:Ag	100.0				
	Ag	100.0				
器件参数	电流密度/A/m ²	3000				
	亮度/cd/m ²	6160	9000	17800	13500	
	发光效率/cd/A	2.01	3.03	6.00	4.46	
	发光波长/nm	528	548	556	560	564

由表 5 可以看出,在本发明的实验条件下,量子阱周期数 n 为 4 时,器件的亮度和发光效率最好。而当量子阱周期数为 6 时,由于量子阱内各层膜厚度太薄,不能形成高

质量的连续薄膜，从而破坏了量子阱的结构，器件效率反而下降。因此，在不破坏量子阱结构的前提下，提高器件的周期数，可以进一步提高器件的效率。同时，我们还可以发现，随着周期数 n 的提高，rubrene 发光在器件发光中占据的比例越来越高，从而 EL 光谱颜色红移，这充分证明器件的发光中心随着周期数的提高向 rubrene 层转移。而且，有机量子阱周期数 n 越高，越有利于向 rubrene 层发光转移。

实施例 10—13

用和实施例 7—9 同样的方法制备实施例 10—13 的器件，各器件的周期数均为 4，器件的结构如下表 6 所示。空穴传输层采用 NPB/rubrene 有机量子阱结构的 OLEDs 中，NPB 膜厚对器件性能的影响也如下表 6 所示。

表 6

		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
周期数		4			
层	材料	膜厚/nm			
阳极层	ITO	240.0	240.0	240.0	240.0
空穴传输层	NPB	1.0	3.0	5.0	7.0
	rubrene	2.0			
过渡层	NPB	36.0	28.0	20.0	12.0
电子传输层	Alq ₃	60.0			
阴极层	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
器件参数	电流密度/A/m ²	3000			
	亮度/cd/m ²	15000	24000	18000	17400
	发光效率/cd/A	5.00	8.00	6.00	5.80

由表 6 可以看出, 当 NPB 层厚度为 3.0nm 时候, 器件性能最好。而当厚度为 1.0nm 时, 器件因为量子阱结构被破坏导致器件性能下降。因此, NPB 层厚度越薄, 越有利于提高器件性能。

实施例 14—17

用和实施例 7—9 同样的方法制备实施例 14—17 的器件, 各器件的周期数均为 4, 器件的结构如下表 7 所示。空穴传输层采用 NPB/rubrene 有机量子阱结构的 OLEDs 中, rubrene 膜厚对器件性能的影响也如下表 7 所示。

表 7

		实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
周期数		4			
层	材料	膜厚/nm			
阳极层	ITO	240.0			
空穴传输层	NPB	5.0			
	rubrene	1.0	2.0	4.0	6.0
过渡层	NPB	20.0			
电子传输层	Alq ₃	60.0			
阴极层	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
器件参数	电流密度/A/m ²	3000			
	亮度/cd/m ²	10500	18000	15000	15000
	发光效率/cd/A	3.50	6.00	5.00	5.00

由表 7 可以看出, 改变 rubrene 层厚度对器件性能影响较小。除 1.0nm 破坏量子阱结构外, 可以根据工艺的条件, 选择比较薄的厚度。本发明优选为 2.0nm。

实施例 18—21

用和实施例 7—9 相同的方法制备实施例 18—21 的器件，各器件的周期数均为 4，器件的结构如下表 8 所示。空穴传输层采用有机量子阱结构的 OLEDs 中，电子传输层材料和量子阱结构中材料变化对器件性能的影响也如下表 8 中所示。

表 8

			实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
层	材料		膜厚/nm			
周期数			4			
阳极层	ITO		240.0			
空穴传输层	NPB 势垒		5.0	5.0	5.0	5.0
	势阱	材料	CuPc	rubrene	rubrene	DCJTb
			2.0	2.0	2.0	2.0
过渡层	NPB		20.0	20.0	20.0	20.0
电子传输层	材料		Alq ₃	Alq ₃	Al (Saph-q)	Ga (Saph-q)
			60.0	60.0	60.0	60.0
阴极层	Mg : Ag		100.0			
	Ag		100.0			
器件参数	电流密度/A/m ²		3000			
	亮度/cd/m ²		22000	17800	25800	9500
	发光效率/cd/A		7.03	5.90	8.60	3.17
	发光波长/nm		528	550	560	620

实施例 22—24

用和实施例 7—9 相同的方法制备实施例 22—24 的器件,器件的结构如下表 9 所示。

对比例 4

用和实施例 22—24 相同的方法制备一个 OLED, 该器件中没有制备交替的 NPB/rubrene 薄膜 ($n=0$), 器件结构如下表 9 中所示,

空穴传输层采用 NPB/rubrene 有机量子阱结构的 OLEDs 中, 周期数 n 对器件寿命的影响如下表 9 所示。

表 9

		对比例 4	实施例 22	实施例 23	实施例 24
周期数		0	1	4	6
层	材料	膜厚/nm			
阳极层	ITO	240.0			
空穴传输层	NPB	0	5.0	5.0	5.0
	rubrene	0	8.0	2.0	1.3
过渡层	NPB	40.0	35.0	20.0	10.0
电子传输层	Alq ₃	60.0			
阴极层	Mg:Ag	100.0			
	Ag	100.0			
器件参数	初始亮度/cd/m ²	1000			
	T ₁₀ /h	2.5	2.4	2.6	1.5
	寿命/h	25	24	26	15

实施例 25

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 60 Ω 的 ITO 玻璃进行

清洗,并放置在红外灯下烘干,其中ITO的膜厚为100.0nm。把烘干后的ITO玻璃置于压力为 2×10^{-3} Pa的真空腔内,利用热蒸发方法向ITO膜上蒸镀交替多层空穴传输层(NPB/rubrene),其中NPB薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为5.0nm, rubrene薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀20.0nm的NPB层作为过渡层,蒸镀速率为0.2nm/s,之上继续蒸镀有机功能层Al(Saph-q),蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为60.0nm。在Al(Saph-q)层之上继续蒸镀金属层,金属层依次由Mg:Ag合金层和Ag层组成,合金层中Mg、Ag蒸镀速率比为10:1,蒸镀总速率为1.5nm/s,膜厚为150.0nm,Ag的蒸镀速率为0.4nm/s,蒸镀厚度为50.0nm。器件启亮电压为2.8V,最大发光亮度为16000cd/m²。

实施例 26

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为15Ω的ITO玻璃进行清洗,并放置在红外灯下烘干,其中ITO的膜厚为260.0nm。把烘干后的ITO玻璃置于压力为 1×10^{-3} Pa的真空腔内,利用热蒸发方法向ITO膜上蒸镀10.0nm的CuPc缓冲层,蒸镀速率为0.02nm/s。其后,在上面蒸镀交替多层空穴传输层(NPB/rubrene),其中NPB薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为5.0nm, rubrene薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀20.0nm的NPB层作为过渡层,蒸镀速率为0.2nm/s,之上继续蒸镀有机功能层Al(Saph-q),蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为60.0nm。在Al(Saph-q)层之上继续蒸镀金属层,金属层依次由Mg:Ag合金层和Ag层组成,合金层中Mg、Ag蒸镀速率比为10:1,蒸镀总速率为1.5nm/s,膜厚为150.0nm;Ag的蒸镀速率为0.4nm/s,蒸镀厚度为50.0nm。器件启亮电压为2.5V,最大发光亮度为26000cd/m²。

实施例 27

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为100Ω的ITO玻璃进行清洗,并放置在红外灯下烘干,其中ITO的膜厚为60.0nm。把烘干后的ITO玻璃置于压力为 2×10^{-3} Pa的真空腔内,利用热蒸发方法向ITO膜上蒸镀交替多层空穴传输层(MTDATA/rubrene),其中MTDATA薄膜的蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为5.0nm, rubrene薄膜的蒸镀速率为0.1nm/s,膜厚为2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀5.0nm的NPB层作为过渡层,蒸镀速率为0.2nm/s,之上继续蒸镀有机功能层Alq₃,蒸镀速率为0.2nm/s,膜厚为60.0nm。在Alq₃层之上继续蒸镀金属层,金属层依次由Mg:Ag合金层和Ag层组成,合金层中Mg、Ag蒸镀速率比为10:1,蒸镀总速率为1.5nm/s,膜厚为

150.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.8V, 最大发光亮度为 14000cd/m²。

实施例 28

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 60Ω 的 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中 ITO 的膜厚为 100.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 2×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀交替多层空穴传输层 (TPD/DCJTb), 其中 TPD 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 5.0nm, DCJTb 薄膜的蒸镀速率为 0.1nm/s, 膜厚为 2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 TPD 层作为过渡层, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Alq₃, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Alq₃层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 150.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.8V, 最大发光亮度为 12000cd/m²。

实施例 29

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 40Ω 的 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中 ITO 的膜厚为 150.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 1×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀交替多层空穴传输层 (MTDATA/rubrene), 其中 MTDATA 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 5.0nm, rubrene 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 MTDATA 层作为过渡层, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Alq₃, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Alq₃层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 150.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.8V, 最大发光亮度为 18000cd/m²。

实施例 30

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 10Ω 的 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中 ITO 的膜厚为 280.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 4×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀交替多层空穴传输层

(NPB/C545T), 其中 NPB 薄膜的蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 5.0nm, C545T 薄膜的蒸镀速率为 0.1nm/s, 膜厚为 2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 NPB 层作为过渡层, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Alq₃, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Alq₃ 层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 150.0nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.5V, 最大发光亮度为 28000cd/m²。

实施例 31

利用煮沸的洗涤剂超声和去离子水超声的方法对方块电阻为 20Ω 的 ITO 玻璃进行清洗, 并放置在红外灯下烘干, 其中 ITO 的膜厚为 220.0nm。把烘干后的 ITO 玻璃置于压力为 3×10^{-3} Pa 的真空腔内, 利用热蒸发方法向 ITO 膜上蒸镀交替多层空穴传输层 (MTDATA/DCM), 其中 MTDATA 薄膜的蒸镀速率为 0.1nm/s, 膜厚为 5.0nm, DCM 薄膜的蒸镀速率为 0.05nm/s, 膜厚为 2.0nm。在该空穴传输层之上继续蒸镀 20.0nm 的 NPB 层作为过渡层, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 之上继续蒸镀有机功能层 Bphen, 蒸镀速率为 0.2nm/s, 膜厚为 60.0nm。在 Bphen 层之上继续蒸镀金属层, 金属层依次由 Mg:Ag 合金层和 Ag 层组成, 合金层中 Mg、Ag 蒸镀速率比为 10:1, 蒸镀总速率为 1.5nm/s, 膜厚为 150nm; Ag 的蒸镀速率为 0.4nm/s, 蒸镀厚度为 50.0nm。器件启亮电压为 2.5V, 最大发光亮度为 28000cd/m²。

尽管结合优选实施例对本发明进行了说明, 但本发明并不局限于上述实施例和附图, 应当理解, 在本发明构思的引导下, 本领域技术人员可进行各种修改和改进, 所附权利要求概括了本发明的范围。

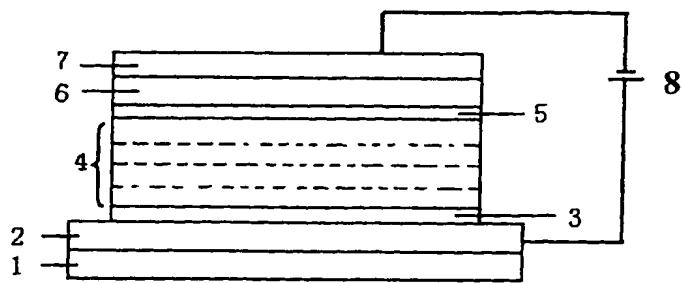


图1

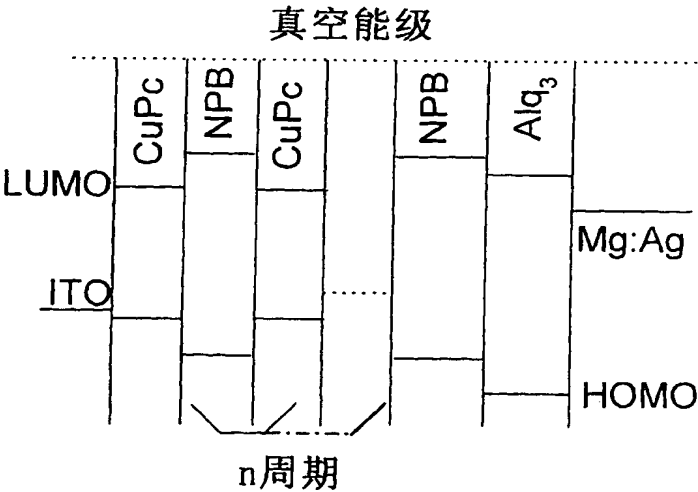


图 2

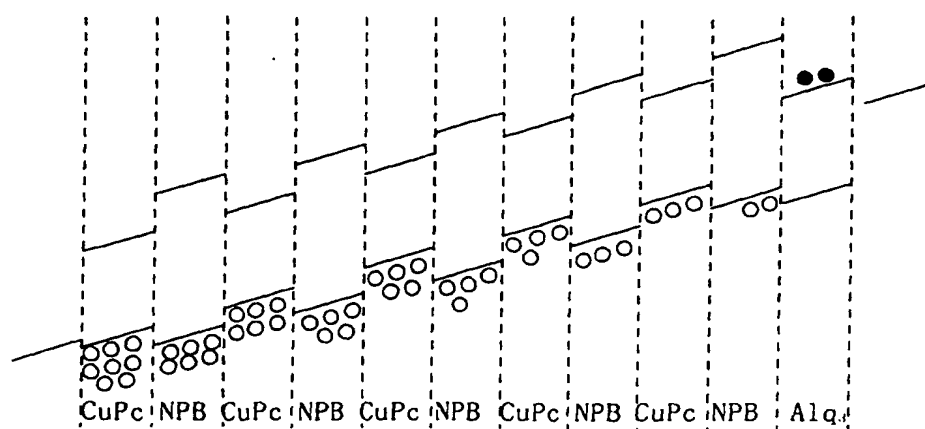


图 3

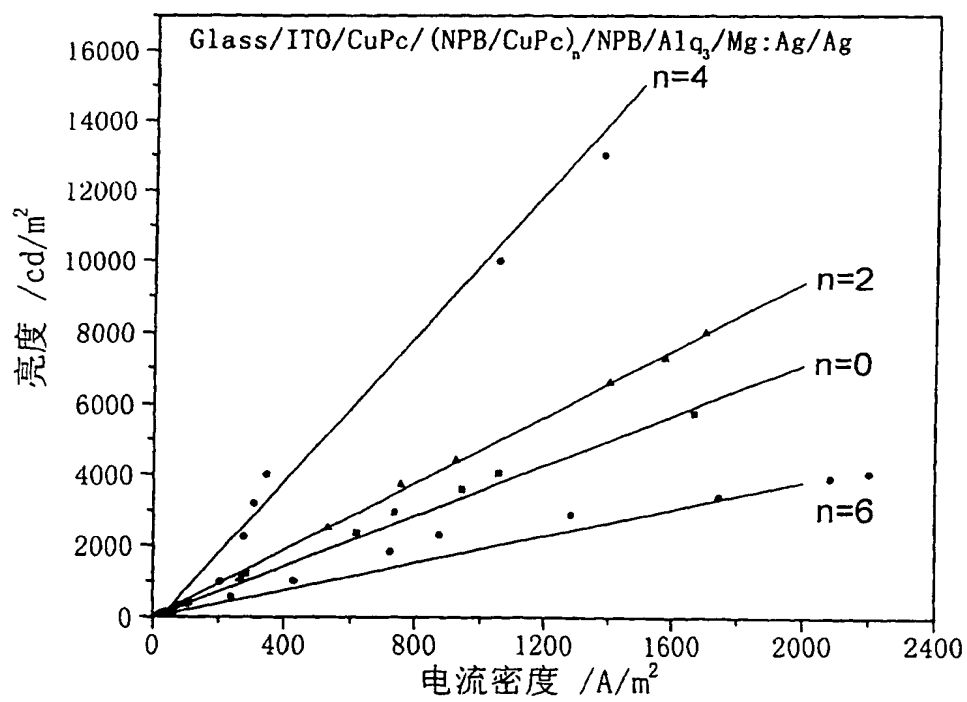


图 4



US 20030197465A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Qiu et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0197465 A1**(43) **Pub. Date: Oct. 23, 2003**(54) **ORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICES**(52) **U.S. Cl. 313/504**(76) **Inventors: Yong Qiu, Beijing (CN); Yudi Gao, Beijing (CN); Peng Wei, Beijing (CN); Deqiang Zhang, Beijing (CN); Liduo Wang, Beijing (CN)**(57) **ABSTRACT****Correspondence Address:****RATNERPRESTIA****P O BOX 980****VALLEY FORGE, PA 19482-0980 (US)**(21) **Appl. No.: 10/351,070**(22) **Filed: Jan. 24, 2003**(30) **Foreign Application Priority Data****Apr. 3, 2002 (CN) 02116537.8****Aug. 13, 2002 (CN) 02125484.2****Publication Classification**(51) **Int. Cl.⁷ H01J 1/62; H01J 63/04**

An organic light-emitting device including a transparent substrate, a first electrode layer, a second electrode layer, a hole-transporting layer, and an electron-transporting layer sandwiched between the first and second electrode layers, wherein the hole-transporting layer consists of organic multiple-quantum-well structure. The multiple-quantum-well structure has a period number of alternating layers formed of a layer of organic material A with wide energy gap and a layer of organic material B with narrow energy gap. Organic material A and organic material B are selected such that the highest occupied molecular orbital (HOMO) levels of organic material A are lower than those of organic material B and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels of organic material A are higher than those of organic material B.

